

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-268615

⑪ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和62年(1987)11月21日
 B 29 C 39/16 7722-4F
 // B 29 K 39/32 7722-4F
 B 29 L 7:00 4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 光拡散性メタクリル樹脂板の製造方法

⑮ 特 願 昭61-112137

⑯ 出 願 昭61(1986)5月16日

⑰ 発 明 者 井 田 浩 三 大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
 ⑱ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 吉沢 敏夫

明 細 書

1. 発明の名称

光拡散性メタクリル樹脂板の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 対向して走行する2個のエンドレスベルト対向面と、ベルトの両側端付近で両ベルト面間に挟まれてベルトの走行に追従して走行するガスケットとにより形成される空間部にメタクリル酸メチルを主成分とする単量体ないしは部分重合体に重合開始剤および拡散剤を混合して注入し、加熱重合固化する連続製板方法において、前記拡散剤として、最大径が $3\mu\text{m}$ ないし $100\mu\text{m}$ であり、屈折率を n 、厚さを $d\mu\text{m}$ としたとき、屈折率と厚さの積 $[nd]$ が $0.2\mu\text{m}$ ないし $0.3\mu\text{m}$ であり、可視光線透過率に優れ、かつ該単量体に不溶な薄片を全樹脂組成物に対し、0.2ないし3.0重量%添加して重合し、上下対になったキャリヤロールにより2個のエンドレスベルトの支持、移動および2個のエンドレスベルト間の距離を設定し、かつエンドレス

ベルト間の距離を重合後に所定の板厚になるように重合率および温度から割り出された値 $2\mu\text{m}$ に対し、前記重合性原料が流動状態にある際に、最大値が $(2+1)\mu\text{m}$ から $(2+0.02)\mu\text{m}$ の範囲で、最小値が $(2-1)\mu\text{m}$ から $(2-0.02)\mu\text{m}$ の範囲となるように、少なくとも1回の繰返し振幅を与えることを特徴とする光拡散性メタクリル樹脂板の製造方法。

2) 可視光線透過性に優れ、単量体に不溶な薄片の最大径が $5\mu\text{m}$ ないし $20\mu\text{m}$ である特許請求の範囲第1項記載の光拡散性メタクリル樹脂板の製造方法。

3) 可視光線透過率に優れ、かつ該単量体に不溶な薄片が塩基性炭酸鉛、酸化チタンでコーティングされた雲母または無機ガラスであることを特徴とする光拡散性メタクリル樹脂板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は視感透過率よりも太陽放射透過率の方

が低いことを特徴とする光拡散性メタクリル樹脂板の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

メタクリル酸メチルを主成分とする不飽和単量体（以下モノマーという）と塩基性炭酸鉛、魚鱗箔、三塩化ビスマス、二酸化チタン被覆雲母等の層状構造を有する薄片からなる混合物を重合して真珠光沢を有する板状の重合物を製造する方法は従来より知られている。具体的には、特公昭31-9355号、特公昭33-294号記載されている方法、すなわち板状の鋳込型にモノマーに拡散剤の薄片を添加した重合性液状原料を注入して成形する際に、鋳型の外部または内部に電磁的振動を与え、または、衝撃力あるいは衝撃的機械振動を与えつつ鋳型の内面あるいは外面の適当な位置に配置して電極に交流または直流の電圧を印加して薄片を適宜配列せしめて重合を行なう方法、または鋳型を前記液状原料が流動状態にある間にスライドさせる方法等が提案されている。しかし、これらの方法は操作が回分式であり、設備的、経済的にコスト

透明性を有する基板上に、高屈折率の誘電体物質の薄層との交互層からなる光学的多層干渉膜を表面に設ける方法が知られている（特開昭51-118451号、特開昭56-28488号、特開昭53-81144号等）。

しかしながら、これらは、透明板表面に蒸着ないしはスパッタリング等の工程を要するため、経済的にコストが高くなること、及び多層膜の耐久性が不十分である欠点を有している。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明はこのような状況に鑑み、視感透過率よりも太陽放射透過率の低い光拡散板を工業的に効率良く、均一な性能を有する製造方法を提供しようとするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

すなわち本発明は上記のような目的を達成するためになされたものであって、その要旨とするとところは、対向して走行する2個のエンドレスベルト対向面と、ベルトの両側端付近で両ベルト面間に挟まれてベルトの走行に追従して走行するガスケットとにより形成される空間部にメタクリル酸

が高くなること、および光沢の斑が発生する等の問題点がある。一方、均一な性能を得る兩期的な製造方法として、対向ベルト式連続製板において、ベルト間で重合固化される間にベルトの幅方向に適当量の線荷重をかけることにより均一に薄片を配向させる方法が見出されている。（特開昭55-41289号）

しかしながら、いずれも単に真珠光沢を得る目的に限定されており、光線透過率も低く、たとえ薄片の添加量を少なくして光線透過率を上げてても、視感透過率と太陽放射透過率はほとんど差が見られない。

また、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、二酸化珪素等の無機光拡散性微粒子や、基材樹脂と屈折率の異なる各種透明ポリマー微粒子を配合した光拡散板は特開昭53-98354号等に開示されているが、いずれも視感透過率と太陽放射透過率とはほとんど差が見られないか、視感透過率の方が低いものである。また、視感透過率よりも太陽放射透過率を低くする方法として、

メチルを主成分とする単量体ないしは部分重合体に重合開始剤および拡散剤を混合して注入し、加熱重合固化する連続製板方法において、前記拡散剤として、最大径が $3\mu\text{m}$ ないし $100\mu\text{m}$ であり、屈折率を n 、厚さを $d\mu\text{m}$ としたとき、屈折率と厚さの積 $[nd]$ が $0.2\mu\text{m}$ ないし $0.3\mu\text{m}$ であり、可視光線透過率に優れ、かつ該単量体に不溶な薄片を全樹脂組成物に対し、0.2ないし3.0重量%添加して重合し、上下対になったキャリアロールにより2個のエンドレスベルトの支持、移動および2個のエンドレスベルト間の距離を設定し、かつエンドレスベルト間の距離を重合後に所定の板厚になるように重合率および温度から割り出された値 $2\mu\text{m}$ に対し、重合性原料が流動状態にある際に、最大値が $(2+1)\mu\text{m}$ から $(2+0.02)\mu\text{m}$ の範囲で最小値が $(2-1)\mu\text{m}$ から $(2-0.02)\mu\text{m}$ の範囲となるように、少なくとも1回の繰返し振幅を与えることを特徴とする光拡散性メタクリル樹脂板の製造方法にある。

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明における基材樹脂の原料としては、メタクリル酸メチル単独もしくは、メタクリル酸メチルを主成分とする不飽和単量体またはその部分重合体が用いられる。メタクリル酸メチルを主成分とする不飽和単量体としてはメタクリル酸メチルと共重合可能なモノエチレン性不飽和化合物および/又は多官能性化合物が挙げられる。モノエチレン性不飽和化合物としては、例えばグリコールジメタクリレート、ジアリルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類、ジアリルフタレート、ジエチレングリコールビスアリスカーボネート等が挙げられる。

本発明における可視領域に透明性を有し、且つモノマーに不溶な薄片とは、平板状結晶となる塩基性炭酸鉛、三塩化ビスマス、雲母など、および重フリントガラス、ランタン重フリントガラス、ランタン重クラウン、重タンタルフリントガラス、タンタルクラウンガラス等の薄片状ガラスおよび雲母、ガラス薄片、プラスチックフィルム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

n : 薄片の屈折率

δ : $4\pi nd/\lambda$

d : 薄片の厚み (μm)

λ : 光の波長 (μm)

(1) 式より、可視光の波長領域である $0.4 \sim 0.6 \mu\text{m}$ において、 R を小さく、 $0.8 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の近赤外光領域では R を大きくする条件は nd が $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ にほぼ該当することがわかる。なお、基材樹脂がポリメチルメタクリレート、薄片が塩基性炭酸鉛の場合は $n = 2.1$ 、 $n' = 1.49$ となり、 $nd = 0.24$ の時、すなわち $d = 0.12 \mu\text{m}$ で視感透過率が最大となる。

なお、薄片の大きさが $3 \mu\text{m}$ よりも小さいと拡散光が多くなるため、本発明の特徴である視感透過率よりも太陽放射透過率の低い多重反射効果が減少し、逆に薄片の大きさが $100 \mu\text{m}$ を超えると基材のメタクリル樹脂板中における薄片の分散及び配向が十分でなくなる。

以下余白

また、これら薄片の屈折率を n 、厚さを $d \mu\text{m}$ とした場合、屈折率と厚さの積 $[nd]$ が $0.2 \mu\text{m}$ ないし $0.3 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.22 \mu\text{m}$ ないし $0.26 \mu\text{m}$ であり、最大径が $3 \mu\text{m}$ ないし $100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \mu\text{m}$ ないし $20 \mu\text{m}$ となるものである。

薄片の屈折率 n と厚み d の積 $[nd]$ が、 $0.2 \mu\text{m}$ ないし $0.3 \mu\text{m}$ としている理由はメタクリル樹脂板の内部に分散した薄片が本発明の製造方法をとることにより該樹脂板の重合時におけるエンドレスベルトに接した面に平行な面と薄片の面とが平行に、すなわち、配向するため、あたかも屈折率の異なる薄層が多数積層されているようになり、本発明の方法により製造される樹脂板に入射する光線は干渉により多重反射の理論によると、入射光 I に対する入射 0° の反射光 R は次式(1)で表される。

$$R = I \left(1 - \frac{1}{1 + F \sin^2 \frac{\delta}{2}} \right) \quad \dots\dots (1)$$

$$\text{但し } F = \frac{4N}{(1-N)^2} \quad N = \left(\frac{n-n'}{n+n'} \right)^2$$

n' : メタクリル樹脂基材の屈折率

重合開始剤は一般にメタクリル樹脂の熱重合に用いられるものが使用でき、例えばアゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ラウリルパーオキシド、などのアゾ系、過酸化物系等が挙げられる。その他の助剤としては、熱型からの剥離剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、着色剤などを必要に応じて配合することができる。

前記モノマー混合物をエンドレスベルト間に注入し、ベルト間で加熱重合するか、重合固化するまでに多くの上下対になったエンドレスベルトを支持移動させるキャリアロールの間をエンドレスベルトが通過する際に所定の板厚となるよう予め該重合性原料の重合率および温度から割り出された2個のエンドレスベルト間の距離 2mm に対し最大値が $(2+1)\text{mm}$ から $(2+0.02)\text{mm}$ の範囲、最小値が $(2-1)\text{mm}$ から $(2-0.02)\text{mm}$ の範囲となるよう少なくとも1回以上の振幅を与えることが必要である。このためにはキャリアロールによりエンドレスベルトの幅方向の線荷重として

0.001~1.00 kg/cm²の圧力をエンドレスベルトに加えることにより達成することができる。エンドレスベルトをしごき、これにより上下のエンドレスベルトに挟まれている薄片を含む重合性原料を均一的にわずかであるが強制的に動かし、薄片の配向を促進せしめるものである。

本発明において重合性液状原料の粘度は0.1~50ポアズ、好ましくは2~20ポアズがよく、これを注入装置へ連続的に供給し、すでに知られているような注入装置(特公昭46-41802号、特公昭47-34815号、フランス特許第2,027,385号等)よりエンドレスベルト間に連続的に注入するため、回分式即ちセルキャストのような不均一な部分がなくなる。

以下図面に従って説明する。第1図は本発明を実施するための装置の正面図、第2図はキャリヤロールの部分と流動状態の樹脂板の状態を示す説明図である。第1図において上下に配置した2個のエンドレスベルト1、1'はそれぞれ主プーリー2、3、2'、3'で駆力が与えられ、同一速度で走

行するよう駆動される。上下対になったキャリヤロール4、4'群がエンドレスベルト1、1'の幅方向に線荷重をエンドレスベルト1、1'に加えることにより、第2図に示すごとくエンドレスベルト1、1'はごく僅かではあるが、波形状を呈しながら進行させる。エンドレスベルト1、1'間の距離を、所定の板厚となるように予め該重合性原料の重合率および温度から割り出された値 λ に対し最大値が $(\lambda+1)$ から $(\lambda+0.02)$ の範囲、最小値が $(\lambda-1)$ から $(\lambda-0.02)$ の範囲となるような線荷重が必要であり、具体的にはエンドレスベルト1、1'の厚み並びに張力、前記重合性液状原料の粘度、上下対になったキャリヤロール4、4'間の距離およびキャリヤロール4、4'の押え荷重、キャリヤロール4、4'の弾性等、種々の要因によって変化するが、およそ0.001~1.00 kg/cm²である。

本発明において重合性原料が流動できる時期にエンドレスベルト1、1'間の距離を最大値 $(\lambda+1)$ または最小値 $(\lambda-1)$ を超える場合には重合完結時の板厚精度が不良となり、逆に最大

値が $(\lambda+0.02)$ または最小値が $(\lambda-0.02)$ 未満の場合には樹脂板中における薄片の配向が十分でなく、透過光、反射光の斑を生じやすく、また本発明の特徴である視感透過率に対する太陽放射透過率の低下が十分でなくなる。

重合性液状原料は注入経路21を経て、原料注入装置22よりエンドレスベルト1上に供給され、エンドレスベルト1、1'の走行に伴ない第一重合帯域5、5'において温水スプレー7、7'で加熱されて重合し、次いで第二重合帯域8、8'では遠赤外線ヒーターで熱処理されて重合を完結し、保温帯域9、冷却帯域10でを通り、板状製品14として取り出される。11は前記帯域ベルトを支持するためのローラー、12、12'はベルトの蛇行調節のためのベルト背面に接触させたローラーである。

本発明では、エンドレスベルト1、1'間に注入された重合性液状原料が重合固化されるまでの区

間が、このようにエンドレスベルトが波形状を呈して進行するため、薄片を含む重合性液状原料は上下対になったキャリヤロール4、4'で押えつけられた位置を中心にベルト進行方向に対して前後に移動することとなり、少なくとも一回キャリヤロール4、4'によっておよそ0.001~1.00 kg/cm²の線荷重を付与すれば有効であるが、各上下対になったキャリヤロール4、4'の間を通過する度にこの動きが繰り返されれば、重合性液状原料中で薄片の配向をさらに促進させることができる。

以下本発明の実施例を比較例と対比して説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、それぞれの実施例および比較例において、部は重量部を示す。

重合装置としては次のような連続製板装置を用い

た。

厚さ1mm、幅800mmで長さ15.5mと18.5mの2個の平滑なステンレス鋼製エンドレスベルト1、1'を直径1000mmの主プーリー2、3、2'、3'を用い、上下二段に水平に張り、それらの相対する面が同方向へ同一速度で走行するように駆動する。この装置の第一重合区域5、5'は全長4mであり、その手前側2mは、直径90mmの可撓性をもつキャリヤロール4、4'が200mm間隔で上下対になって配置され、エンドレスベルトの幅方向の線荷重は0.01~0.2kg/cmにセットし、エンドレスベルト1、1'位置とベルト面間距離とを規制し

第一重合帯域5、5'は相対するエンドレスベルト面の外側に80℃の温水スプレー7、7'を吹きつけて加熱する。第二重合帯域8、8'は長さ2mであり、エンドレスベルト1、1'の背面を遠赤外線ヒーターで120℃以上に加熱し、熱処理を行なう。

樹脂板の評価方法は下記の通りである。

外觀の様子は肉眼判定、視感透過率および太陽放

射透過率は、JIS R 3208に準じ、日立330スペクトロフォトメーターで測定した。

実施例1

重合性原料としてメタクリル酸メチル部分重合体(重合率20%)100部に塩基性炭酸鉛(平均厚さ0.12μm、平均径10μm、屈折率2.1)を0.3部配合し十分に分散させた。この混合物にさらに、分散剤、剥離剤としてジオクチルスルホサクシネート・ナトリウム塩を0.01部、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.04部、紫外線吸収剤としてベンゾトリアゾール0.01部を添加し、溶解させたのち、脱気し、予め板厚が3mmとなるよう設定された前述の第1図の重合装置の原料注入装置22より重合性原料を注入し、連続重合装置を通り、重合を完結した板状製品14として、取り出された。得られた樹脂板の外觀は均一な虹彩色、視感透過率は57%、太陽放射透過率は44%であり、太陽放射透過率が視感透過率に比べて著しく低くなっていた。

を実施例1と同様に重合させ、板厚3mmの樹脂板を得た。樹脂板の性能は表に示す通りであった。

比較例3

重合性原料として、メタクリル酸メチル部分重合体(重合率20%)100部に硫酸バリウム(平均粒径4μm)1.2部を配合し、十分に分散させた。この混合物を実施例1と同様に重合させ、板厚3mmの樹脂板を得た。樹脂板の性能は表に示す通りであった。

比較例4

重合性原料として、メタクリル酸メチル部分重合体(重合率20%)100部に実施例1と同様の塩基性炭酸鉛(平均厚さ0.12μm、平均径10μm)(屈折率2.1)を0.3部配合し十分に分散させた。この混合物にさらに、分散剤、剥離剤として、ジオクチルスルホサクシネート・ナトリウム塩を0.01部、重合開始剤として、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.04部、紫外線吸収剤としてベンゾトリアゾール0.01部を添加し、溶解させたのち、脱気し、

実施例2

重合性原料としてメタクリル酸メチル部分重合体(重合率20%)100部に酸化チタン液覆雲母(平均厚み0.095μm、平均径15μm、屈折率2.7)0.1部を混合し十分に分散させた。この混合物を実施例1と同様に重合させ、板厚3mmの樹脂板を得た。樹脂板の性能は表に示す通りであった。

比較例1

重合性原料として、メタクリル酸メチル部分重合体(重合率20%)100部に塩基性炭酸鉛(平均厚さ0.55μm、平均径5μm、屈折率2.1)0.3部を配合し、十分に分散させた。この混合物を実施例1と同様に重合させ、板厚3mmの樹脂板を得た。樹脂板の性能は表に示す通りであった。

比較例2

重合性原料として、メタクリル酸メチル部分重合体(重合率20%)100部に塩基性炭酸鉛(平均厚さ0.16μm、平均径10μm、屈折率2.1)0.3部を配合し、十分に分散させた。この混合物

予め板厚が 3mm となるよう設定された2枚のガラス板及びガasketで構成されたセル中に注入し、キャスト重合の常法に従い重合を行ない、重合を完結させた後、ガラスセルから取り外し樹脂板を得た。樹脂板の性能は表に示す通りであった。

表

樹脂板	外觀の様子	視感透過率(%)	太陽放射透過率(%)
実施例1	均一な虹彩色	57	44
実施例2	均一な虹彩色	60	50
比較例1	均一なパール	30	30
比較例2	均一な虹彩色	47	55
比較例3	均一な白色	50	53
比較例4	不均一虹彩色	52	43

〔発明の効果〕

実施例および比較例で得られた樹脂板から屈折率 n と厚さ $d\text{mm}$ の積 $[nd]$ が 0.2mm ないしは 0.3mm となる透明な薄片をメタクリル樹脂板に配向させることにより、太陽放射透過率が視感透過率よりも低い拡散板が得られることがわかり、

重合方法として、従来のセルキャスト方式では不均一な斑が生じるのに対し、本発明の重合時における線圧付加により、均一でしかも視感透過率と太陽放射透過率の比の大きな拡散板が得られることがわかる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を実施するための装置の正面図

第2図はキャリヤロールの部分と撓動状態の樹脂板の状態を示す説明図である。

1、1'：エンドレスベルト

4、4'：キャリヤロール

5、5'：第一重合帯域 8、8'：第二重合帯域

13 : ガasket 14 : 板状製品

22 : 原料注入装置

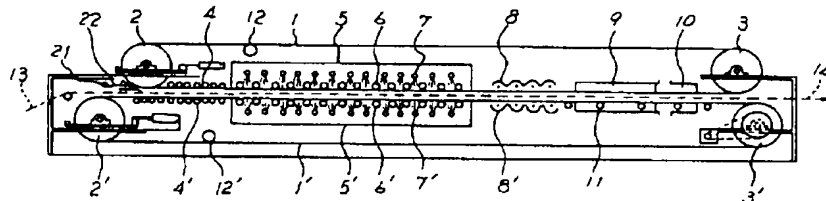
特許出願人三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 吉澤敏夫

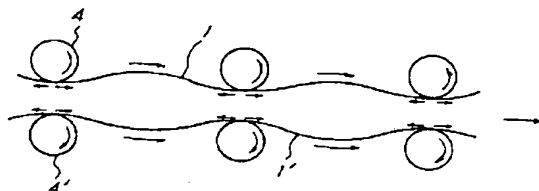


第1図

図面の浄書(内容に変更なし)



第2図



特開昭62-268615 (7)

手続補正書(方式)

昭和61年8月5日

特許庁長官 黒田明雄殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第112137号

2. 発明の名称

光拡散性メタクリル樹脂板の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

東京都中央区京橋二丁目3番19号

(603) 三菱レイヨン株式会社

取締役社長 河崎晃夫

4. 代理人

〒104 東京都中央区京橋二丁目3番19号

三菱レイヨン株式会社内

(6949) 弁理士 吉澤敏夫

5. 補正命令の日付

昭和61年7月2日

(発送日昭和61年7月29日)

6. 補正の対象

図面

7. 補正の内容

願書に添付した図面の浄書・別紙の通り

(内容に変更なし)

手続補正書(自発)

昭和61年11月27日

特許庁長官 黒田明雄殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第112137号

2. 発明の名称

光拡散性メタクリル樹脂板の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

東京都中央区京橋二丁目3番19号

(603) 三菱レイヨン株式会社

取締役社長 河崎晃夫

4. 代理人

〒104 東京都中央区京橋二丁目3番19号

三菱レイヨン株式会社内

(6949) 弁理士 吉澤敏夫

5. 補正命令の日付

自発

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

1. 明細書第3頁第10行の「33-294号」を

「33-294号等に」に訂正する。

2. 明細書第12頁第3行の「をにし、」を

「を水平に保持し、」に訂正する。

3. 明細書第16頁第12行の「ベンゾトリア

ゾール」を「2-(2-ヒドロキシ-5-メチ

ルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール」に

訂正する。

手続補正書(自発)

昭和62年3月30日

特許庁長官 黒田明雄殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第112137号

2. 発明の名称

光拡散性メタクリル樹脂板の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

東京都中央区京橋二丁目3番19号

(603) 三菱レイヨン株式会社

取締役社長 河崎晃夫

4. 代理人

〒104 東京都中央区京橋二丁目3番19号

三菱レイヨン株式会社内

(6949) 弁理士 吉澤敏夫

5. 補正命令の日付

自発

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

1. 明細書第3頁第10行の「33-294号」のあとに「に」を挿入する。
2. 明細書第12頁第3行の「1、1'をにし、」を「1、1'を水平に支持し、」に訂正する。
3. 明細書第16頁第12行の「ベンゾトリアゾール」を「2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール」に訂正する。
4. 明細書第18頁第19～20行の「ベンゾトリアゾール」を「2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール」に訂正する。